

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319375

(P2000-319375A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 64/04		C 0 8 G 64/04	4 J 0 0 2
64/28		64/28	4 J 0 2 9
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 G 5 D 1 2 1
7/26		7/26	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-128607

(22) 出願日 平成11年 5 月10日 (1999. 5. 10)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 安達 高広

大阪府豊中市神州町 2 丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72) 発明者 安藤 和弘

大阪府豊中市神州町 2 丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72) 発明者 増本 光彦

大阪府豊中市神州町 2 丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体用成形材料

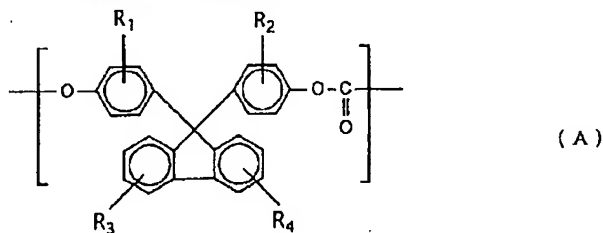
(57) 【要約】

【課題】 成形性および低複屈折性に優れた光記録媒体用成形材料を提供する。

【解決手段】 一般式 (A) 及び一般式 (B) で表される構造単位を有し、一般式 (A) の構造単位が全構造単位\*

\* 位中10~90mol%であり、かつ極限粘度が0.3 ~0.5 dl/g であるポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料。

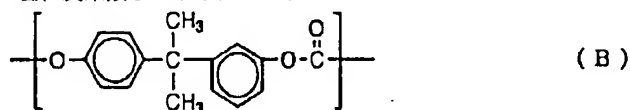
【化1】



(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、各々独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数1~5のアルコキ※

※シ基又は炭素数7~17のアラルキル基を表す。)

【化2】



(2)

特開 2000-319375

1

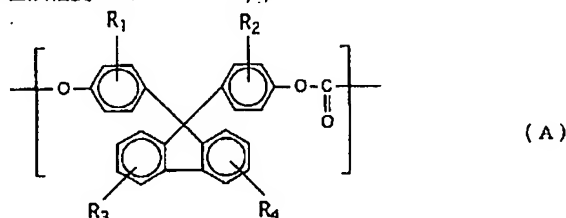
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (A) 及び一般式 (B) で表される構造単位を有し、一般式 (A) の構造単位が全構造単位中 10～90mol% であり、かつ極限粘度が 0.3～0.5 dl/g\*

\*であるポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料。

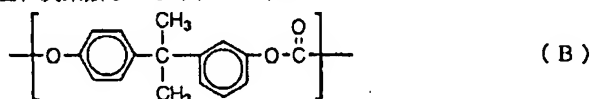
【化 1】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> は、各々独立して、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキ

※シ基又は炭素数 7～17 のアラルキル基を表す。)

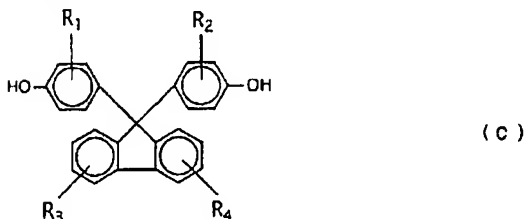
【化 2】



【請求項 2】 一般式 (A) が 9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン及び/又は 9,9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンから誘導されたものである請求項 1 記載の光記録媒体用成形材料。

【請求項 3】 アルカリ水溶液と有機溶媒存在下で、一般式 (C) 及び 3,4'-(1-メチリデン) ビスフェノールに、ホスゲン吹き込んだ後、第 4 級アンモニウム塩を添加し重縮合反応を開始させ、次に分子量調節剤となる一価フェノールを添加し、更に 3 級アミン重合触媒を添加し、重縮合を促進せしめることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【化 3】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> は、各々独立して、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキ

※シ基又は炭素数 7～17 のアラルキル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンパクトディスク、レーザーディスク、光カード、MO ディスクなどの光記録媒体を製造するのに好適な成形性とともに複屈折の低減されたポリカーボネート樹脂光記録媒体用成形材料に関する。

【0002】

30 【従来の技術】 ビスフェノール A 型ポリカーボネートは、その透明性、耐熱性、耐加水分解性、寸法安定性などの特徴を生かして、最近では光ディスク用基盤材料として広く用いられるようになった。しかしながら、光ディスク用にポリカーボネートを用いる場合いくつかの問題点があった。

【0003】 光ディスク基盤としての性能のうち、情報読み取り、書き込みに用いられるレーザー光線を実質的に弱めてしまう複屈折は最も重要な問題であり、複屈折が大きい材料ではエラーが増加し、記録媒体としての信頼性が劣ってしまう。

【0004】 これらの複屈折低減を目的とした様々なポリカーボネート樹脂材料が開発されている。(特開昭 60-215020、特開昭 62-181115) しかしながら、近年、高密度化が進む光ディスク分野において、これらの材料では複屈折対策は十分とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、優れた成形性と低複屈折性を両立した光記録媒体用成形材料を提供することを目的とする。

【請求項 4】 一般式 (C) が 9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン及び/又は 9,9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンから誘導されたものである請求項 3 記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【請求項 5】 分子量調節剤となる一価フェノールと 3 級アミン重合触媒を同時に添加する請求項 3 記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【請求項 6】 第 4 級アンモニウム塩がトリエチルベン

50

(3)

特開2000-319375

3

4

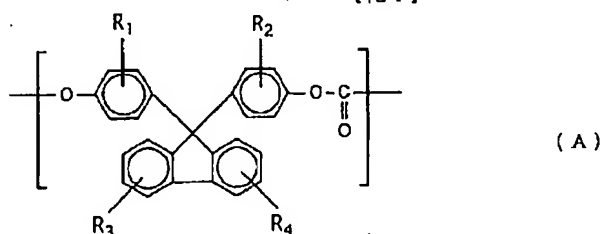
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の2種類のビスフェノール類より誘導された共重合ポリカーボネート樹脂は、低複屈折性と良好な成形性を兼ね備えた良質の光記録媒体成形材料となることを見だし、本発明を完成するに至った。

\*【0007】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、一般式(A)及び一般式(B)で表される構造単位を有し、一般式(A)の構造単位が全構造単位中10~90mol%であり、かつ極限粘度が0.3~0.5 dl/gであるポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料である。

【化4】

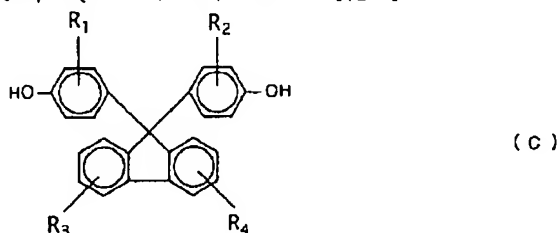


(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、各々独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数1~5のアルコキシ基又は炭素数7~17のアラルキル基を表す。)

【0008】また、本発明は、アルカリ水溶液と有機溶媒存在下で、一般式(C)及び3,4'-(1-メチリデン)ビス

※スフェノールに、ホスゲン吹き込んだ後、第4級アンモニウム塩を添加し重縮合反応を開始させ、次に分子量調節剤となる一価フェノールを添加し、更に3級アミン重合触媒を添加し、重縮合を促進せしめることを特徴とする光記録媒体用成形材料の製造方法である。

【化5】



(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、各々独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数1~5のアルコキシ基又は炭素数7~17のアラルキル基を表す。)

【0009】炭酸エステル形成性化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリールカーボネートが挙げられる。これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

【0010】本発明の一般式(C)で表される化合物としては、具体的には、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3,6-ジメチル-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、4,5-ジメチル-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3,

6-ジメチル-9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び3,6-ジフェニル-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等を挙げることができる。特に、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。

【0011】本発明のポリカーボネートは、ビスフェノールAからポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノールとホスゲンとの直接反応(ホスゲン法)、あるいはビスフェノールとビスアリールカーボネートとのエステル交換反応(エステル交換法)などの方法を採用することができる。

【0012】前者のホスゲン法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、一般式(C)で表されるフルオレン化合物及び3,4'-(1-メチリデン)ビスフェノールを、ホスゲンと反応させる。この酸結合剤としては、例えば、ピリジンや、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが用いられる。また、溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどが用いられる。さらに、縮重合反応を促進するために、トリエチル

(4)

特開2000-319375

5

アミンのような第三級アミン触媒および第四級アンモニウム塩などの触媒が使用される。また、重合度調節には、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールなどのフェノール類等の一官能基化合物を分子量調節剤として加える。更に、所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイトなどの酸化防止剤や、フロログルシン、イサチンビスフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなど分岐化剤を少量添加してもよい。反応は、通常0~150℃、好ましくは5~40℃の範囲とするのが適当である。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分~10時間、好ましくは1分~2時間である。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

【0013】一方、後者のエステル交換法においては、一般式(C)で表されるフルオレン化合物及び3,4'-(1-メチリデン)ビスフェノールを、ビスアリールカーボネートと混合し、減圧下で高温において反応させる。この時、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール及び長鎖アルキルフェノールなどの一官能基化合物を分子量調節剤として加えてもよい。反応は、通常150~350℃、好ましくは200~300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終的には1mmHg以下にすることが好ましく、エステル交換反応により生成した該ビスアリールカーボネートから由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1~6時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく。また、所望に応じ、酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【0014】ホスゲン法とエステル交換法では、一般式(C)で表されるフルオレン化合物の反応性を考慮した場合、ホスゲン法の方が好ましい。

【0015】更に、本発明の分子量調節剤としては、特に一価フェノール類が好ましく、具体的には、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デカニルフェノール、テトラデカニルフェノール、ヘプタデカニルフェノール、オクタデカニルフェノール等の長鎖アルキル置換フェノール；ヒドロキシ安息香酸ブチル、ヒドロキシ安息香酸オクチル、ヒドロキシ安息香酸ノニル、ヒドロキシ安息香酸デカニル、ヒドロキシ安息香酸ヘプタデカニル等のヒドロキシ安息香酸長鎖アルキルエステル；ブトキシフェノール、オクチルオキシフェノール、ノニルオキシフェノール、デカニルオキシフェノール、テトラデカニルオキシフェノール、ヘプタデカニルオキシフェノール、オクタデカニルオキシフェノール等の長鎖アルキルオキシフェノール類が例示される。

【0016】本発明においてホスゲン法を採用する場合は、ホスゲン吹き込み終了後に反応を効率よく行うため

6

第四級アンモニウム塩を少量添加することが好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアイオダイドなどが例示される。これらのうちトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドが好ましい。この第四級アンモニウム塩は、使用される全ビスフェノール類に対して、一般に0.0005~5mol%使用されることが好ましい。第四級アンモニウム塩の添加後、3~10分後に、トリエチルアミンのような三級アミン及び分子量調節剤を添加して重合させることが好ましい。三級アミンの添加量は、全ビスフェノール類に対して、0.01~1.0mol%である。また、分子量調節剤の添加量は、全ビスフェノール類に対して、3~10mol%である。

【0017】これらの反応で合成されたポリカーボネート重合体は、押出成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、湿式成形など公知の成形法で成形可能であるが、光記録媒体用成形材料としては、容易に押出、射出成形ができることが望ましく、特に光記録媒体用の精密成形では極限粘度が0.3~0.5dl/gの範囲であることが好ましい。

【0018】また、本発明の一般式(A)の構造単位は成形性、耐熱性、低複屈折性を考慮すると全構造単位中10~90mol%が好ましい。一般式(A)の構造単位が10mol%未満では、耐熱性が低下して実用的ではない。一方、一般式(A)の構造単位が90mol%を超えると極限粘度が0.3dl/g以上の高分子量体を得ることが困難となる。

【0019】本発明の光記録媒体用ポリカーボネート成形材料は、射出成形で成形することが好ましく、その際の流動性は大きすぎても小さすぎても成形性に問題が生じる。例えば高化式フローテスター(280℃、160kgf/cm<sup>2</sup>、ノズル径1mm×10mm)測定で、15~90×10<sup>-2</sup>cc/secの範囲が好ましい。15×10<sup>-2</sup>cc/sec未満では、流動性が悪く金型への充填不良やフローマークが生じる場合があり、90×10<sup>-2</sup>cc/secを超えると金型剥離不良やソリを生じやすい。

【0020】本発明の光記録媒体用ポリカーボネート成形材料は、一般の光ディスク用ポリカーボネートと同様に高度に精製されたものでなければならない。具体的には、直径50μm以上のダストが実質上検出されず、直径0.5~50μmのダストが3×10<sup>4</sup>以下、無機および有機残留塩素が2ppm以下、残留アルカリ金属が2ppm以下、残存水酸基200ppm以下、残存窒素量5ppm以下、残存モノマー20ppm以下等の基準を可能な限り満たすように精製される。また、低分子量体除去や溶媒除去のため抽出等の後処理が行われる場合もある。

【0021】光記録媒体用ポリカーボネート成形材料は

(5)

特開2000-319375

7

押出や射出成形時に必要な安定性や離型性を確保するため、所望に応じて、ヒンダードフェノール系やホスファイト系酸化防止剤；シリコン系、脂肪酸エステル系、脂肪酸系、脂肪酸グリセリド系、密ろう等天然油脂などの滑剤や離型剤；ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系、サリチレート系等の光安定剤；ポリアルキレングリコール、脂肪酸グリセリド等帯電防止剤などを適宜併用してよいものであり、さらにはコスト等から、一般の光記録媒体用ポリカーボネートと性能を損なわない範囲で任意に混合して使用する事も可能である。また、本成形材料を射出成形する場合の成形温度は、流動性の観点から280～360℃が好ましい。

【0022】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

【0023】実施例1

8.8%(w/v)の水酸化ナトリウム水溶液58g(以下BPFLと略称、12mol)に、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン4.19Kg(以下BPFLと略称、12mol)、3,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール6.39Kg(以下BPAMPと略称、28mol)及びハイドロサルファイト10gを加え溶解した。これにメチレンクロライド36gを加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、ホスゲン5kgを50分かけて吹き込んだ。吹き込み終了後、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド5g(0.022mol)を加え5分間激しく攪拌して反応液を乳化させ、次にp-ターシャールブチルフェノール324g(以下PTBPと略称、2.16mol)を加え、さらに20mlのトリエチルアミン(0.14mol)を加え、約1時間攪拌し重合させた。重合終了後、重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液の導電率が10μS以下になるまで水洗を繰り返した後、精製樹脂液を得た。得られた精製樹脂液を、強攪拌されている45℃の温水に樹脂液をゆっくり滴下し、溶媒を除去しつつ重合物を固化した。固形物を濾過後、乾燥して白色粉末状重合体を得た。この重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の温度20℃における極限粘度[η]は0.38dl/gであった。得られた上記重合体を赤外線吸収スペクトルより分析した結果、1770cm<sup>-1</sup>付近の位置にカルボニル基による吸収、1240cm<sup>-1</sup>付近の位置にエーテル結合による吸収が認められ、カーボネート結合を有することが確認された。また、3650～3200cm<sup>-1</sup>の位置に水酸基由来の吸収はほとんど認められなかった。このポリカーボネート中のモノマーをGPC分析で測定した場合、いずれのモノマーも20ppm以下であった。

【0024】得られたポリカーボネート粉末にステアリン酸モノグリセリド300ppmを添加し、50μmポリマーフィルターを付けたペント付き50mm押出機にて300℃で押出し、溶融ベレット化を行った。得られたベレットを樹脂温度350℃で、金型温度100℃、及び射出

8

圧29.4MPaの条件で、外径120mm、厚さ1.2mmの円盤を射出成形し、2日間室内放置後30度斜め入射時の複屈折を測定した。押出ベレットについて流れ値(Q値)を測定し、成形流動性の目安とした。また、ポリカーボネート粉末を用いて、50μm厚キャストフィルムを作成し、300～1100gの荷重をかけ、光弾性感度を測定した。結果を表1に示した。

【0025】実施例2

BPFLを6.99Kg(20mol)、BPAMPを4.57Kg(20mol)及びPTBPを366g(2.44mol)に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度[η]は0.33dl/gで、赤外吸収スペクトル分析等よりこの重合体は重合比以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。結果を表1に示した。

【0026】実施例3

BPFLを9.79Kg(28mol)、BPAMPを2.74Kg(12mol)及びPTBPを366g(2.44mol)に変更した以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度[η]は0.34dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体は重合比以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。結果を表1に示した。

【0027】実施例4

BPFLの代わりに9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン7.55Kg(以下BCFと略称、20mol)に変更した以外は実施例2と同様に行った。得られた重合体の極限粘度[η]は0.34dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体は重合比以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。結果を表1に示した。

【0028】比較例1

実施例1のポリカーボネートの代わりに、市販光記録媒体用2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPAと略称)型ポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製H-4000、[η]=0.35dl/g)を用いて実施例1と同様の試験を行った。結果を表1に示した。

【0029】比較例2

BPFLを用いず、BPAMPのみ9.13Kg(40mol)用いPTBPを366g(2.44mol)に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度[η]は0.31dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体は下記構造単位を有するポリカーボネート重合体と認められた。結果を表1に示した。

【0030】比較例3

BPAMPを用いず、BPFLのみ13.98Kg(40mol)用い、PTBPを366g(2.44mol)に変更した以外は実施例1と同様に行った。ホスゲンとの反応性が悪く重合は進行せず物性評価は出来なかった。

【0031】

【表1】

50

(6)

特開2000-319375

9

10

No.	BP成分(a) (mol%)	BP成分(b) (mol%)	光弾性 (mm/kg)	複屈折	Q (10 <sup>-2</sup> cc/s)	極限粘度 (dl/g)	外観
実1	BPFL 30	BPA(mp) 70	0.9	39	90	0.38	良好
実2	BPFL 50	BPA(mp) 50	0.8	28	55	0.33	良好
実3	BPFL 70	BPA(mp) 30	0.7	22	45	0.34	良好
実4	BCF 50	BPA(mp) 50	0.8	26	58	0.34	良好
比1	BPA 100		1.2	80	40	0.35	良好
比2		BPA(mp) 100	1.1	—	155	0.31	反り変形
比3	BPFL 100		—	—	—	—	合成不可

## 【0032】〔表1の説明〕

複屈折：(株)溝尻光学工業製、自動エリブソメーター使用。

測定波長：632.8nm

光弾性：50μm厚のキャストフィルムに300～1100gの荷重をかけ、エリブソメーター波長：632.8nmにて光弾性感度を測定した。

流れ値(Q値)：島津製作所(株)製高化式フローテスター使用。280℃、160kgf/cm<sup>2</sup>、ノズル径1mm×10mm条件での単位時間あたりの流量。(単位×10<sup>-3</sup>cc/sec)

BPFL：9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン

BCF：9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン

\* BPA(mp)：3,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール

BP成分(a)：一般式(A)構造単位的全構造単位に対する割合(mol%)。

BP成分(b)：一般式(B)構造単位的全構造単位に対する割合(mol%)。

20 極限粘度：0.5g/100ccジクロロメタン樹脂溶液を20℃、ハギンズ定数0.45で極限粘度[η](dl/g)を求めた。

## 【0033】

【発明の効果】本発明より、優れた成形性、低複屈折性を両立した光記録媒体用成形材料を提供できる。特に、高密度記録と信頼性が要求される書換可能な光ディスクおよび光磁気ディスクに好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 本田 典昭

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4J002 CG011 FD040 FD070 FD100

FD170 GP00

4J029 AA09 AB01 AB05 AC02 AD01

AE04 AE05 BB13A BD09C

HC01 JB193 JC031 JC091

KH05

5D029 KA07 KC07

5D121 AA02 DD05